

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **80103716.9**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 F 9/18**  
**A 01 N 57/14**

(22) Anmeldetag: **01.07.80**

(30) Priorität: **18.07.79 DE 2928978**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.01.81 Patentblatt 81 4**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

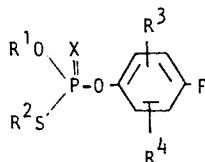
(72) Erfinder: **Loeffler, Hans-Peter, Dr.**  
**Defreggerstrasse 14**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Adolphi, Heinrich, Dr.**  
**Kalmitweg 11**  
**D-6703 Limburgerhof(DE)**

(54) **O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)thiophosphorsäureester, ihre Herstellung, ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen und Mittel dafür.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)thiophosphorsäureester der Formel

n-Propyl, sec-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl oder einen Pentylrest stehen, welche wertvolle Schädlingsbekämpfungsmittel darstellen.



in der

**R<sup>1</sup>** Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,  
**R<sup>2</sup>** Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Alkylthioalkyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen,  
**R<sup>3</sup>** Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Nitro,  
**R<sup>4</sup>** Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Nitro und  
**X** Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,  
 wobei **R<sup>4</sup>** zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, wenn **X** für Schwefel steht oder wenn **X** für Sauerstoff und **R<sup>2</sup>** für Methyl,

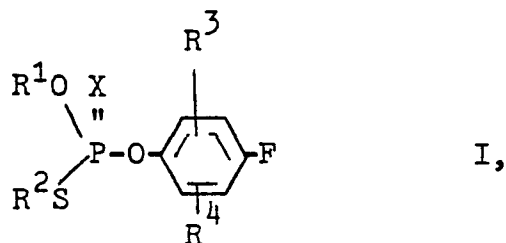
**EP 0 022 954 A1**

„O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)thiophosphorsäureester, ihre Herstellung, ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen und Mittel dafür“

- 5 Die Erfindung betrifft O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)-thiophosphorsäureester, ihre Herstellung, ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen und Mittel dafür.

10 O,O-Dialkyl-O-(4-fluorphenyl)-thiophosphorsäureester, die insektizid wirksam sind, sind aus Agrochemia (Bratislava) 5, 24-28 (1965), Pestic. Sci. 4, 701-705 (1973), aus der SU-PS 482 460 sowie aus der DE-AS 21 63 391 bekannt.

15 Es wurde gefunden, daß O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)-thiophosphorsäureester der Formel I



in der

R<sup>1</sup> Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit

25 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit 2 bis

30

35

Wk/H/BL

- 7 Kohlenstoffatomen oder Alkylthioalkyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen,  
R<sup>3</sup> Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Nitro,  
5 R<sup>4</sup> Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Nitro und  
X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,  
10 wobei R<sup>4</sup> zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, wenn X für Schwefel steht oder wenn X für Sauerstoff und R<sup>2</sup> für Methyl, n-Propyl, sec-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl oder einen Pentylrest stehen, Schädlinge aus der Klasse der Insekten und Spinnentiere wirksam bekämpfen. Sie sind  
15 den bekannten O,O-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)thionophosphorsäureestern in ihrer Wirkung überlegen.

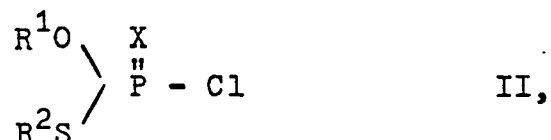
- In Formel I stehen die Substituenten R<sup>1</sup> für Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, n-Propyl, i-Propyl, R<sup>2</sup> für Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl-, Butyl-, Pentylreste, für Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, für Alkoxyalkylreste mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie 2-Methoxyäthyl, 2-Äthoxyäthyl oder für Alkylthioalkylreste mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie 2-Methylthioäthyl, 2-Äthylthioäthyl, X für Sauerstoff oder Schwefel, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Trifluormethyl, Methylthio, Methoxy, Cyano oder Nitro, wo-

bei  $R^4$  nur dann Wasserstoff bedeutet, wenn X für Schwefel steht oder wenn X für Sauerstoff und  $R^2$  für Methyl, n-Propyl, sec-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl oder einen Pentylrest stehen.

5

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von O,S-Dialkyl-(4-fluor-phenyl)-(di)thiophosphorsäureestern der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein O,S-Dialkyl-phosphorsäureesterchlorid der Formel II

10



15

in der  $R^1$ ,  $R^2$  und X die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit einem Phenol der Formel III

20



25

in der  $R^3$  und  $R^4$  die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, in Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und ggf. in Gegenwart eines säurebindenden Mittels umsetzt.

30

Die Umsetzung wird in organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Acetonitril, Toluol, Methyläthylketon, oder in zwei-Phasen-Systemen, wie Toluol/Wasser, Dichlormethan/Wasser, durchgeführt. Zweckmäßigerweise setzt man 1 bis 2 molare Mengen eines säurebindenden Mittels, bezogen auf Phenol der Formel III, zu. Geeignet sind Basen, wie Alkalimetallcarbonate, z.B. Kaliumcarbonat, Alkalihydroxide, z.B. Natriumhydroxid, oder tertiäre Amine, z.B. Triäthylamin. Anstelle von Base und Phenol

35

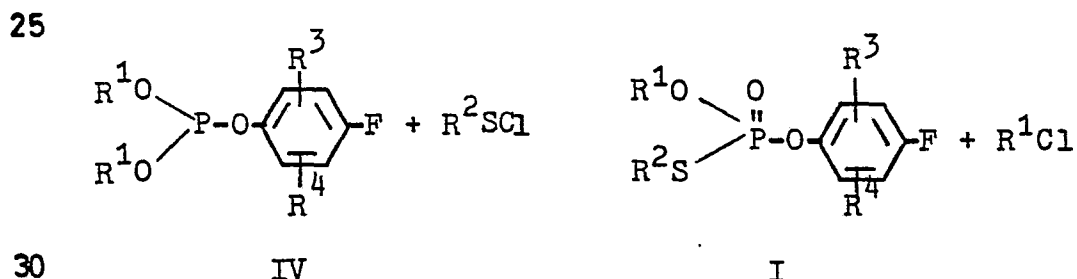
kann ebenso ein Salz des Phenols eingesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C.

5 Zur Durchführung des Verfahrens setzt man die Ausgangsstoffe in äquimolaren Verhältnissen ein. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente kann in einigen Fällen Vorteile bringen.

10 Die als Ausgangsstoffe verwendeten Phenole der Formel III können aus den entsprechenden fluorierten Anilinen hergestellt werden (DE-OS 24 26 994).

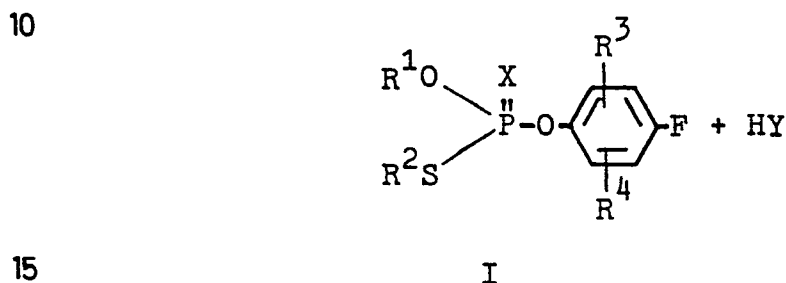
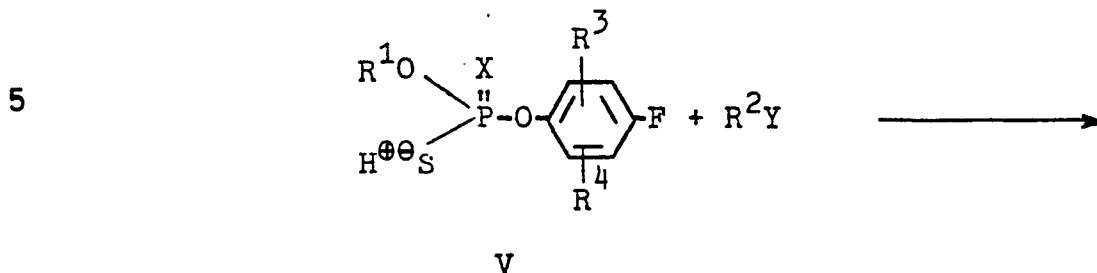
Aus 4-Fluorphenol können durch Halogenierung 2-Halogen-  
15 -4-fluorphenole synthetisiert werden (Zh. Obschch.Kh. 37, S. 2486 (1967)). Die Phosphorsäureesterchloride der Formel II lassen sich ebenfalls nach literaturbekannten Verfahren herstellen (DE-AS 26 42 982; J.Org.Chem. 30, 3217 (1965)).

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können außerdem aus Phosphorsäureestern der Formel IV in einer Arbusow-Reaktion durch Umsetzung mit Sulfenylchloriden nach folgender Gleichung erhalten werden:



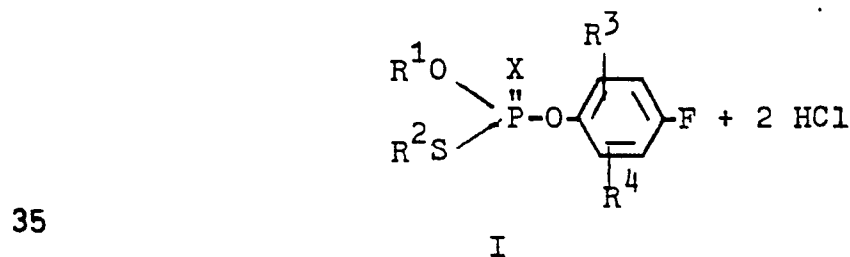
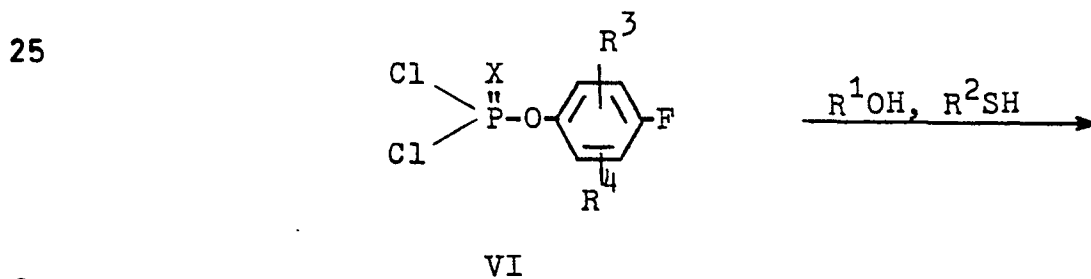
35

Ebenso sind die Verbindungen durch Alkylierung der Salze der Formel V mit einem Alkylierungsmittel  $R^2Y$  zugänglich:



Geeignete Alkylierungsmittel sind beispielsweise Halogenide der Formel  $R^2Y$ , wobei Y für Halogen steht und  $R^2$  die obengenannten Bedeutungen hat, wie 2-Brombutan, 1-Chlorpropan.

Außerdem ist es möglich, die Verbindungen durch Umsetzung von O-(4-fluor-phenyl)-phosphorsäureesterdichloriden der Formel VI mit Alkoholen und Mercaptanen zu erhalten:



In diesen aufgeführten Reaktionsgleichungen haben die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und X die obengenannten Bedeutungen.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung wird durch das folgende Beispiel erläutert:

Beispiel

- 10 Zu 33,6 g 4-Fluorphenol in 300 ml Dichlormethan werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  15,3 ml Brom zugetropft. Man läßt 24 Stunden stehen, danach hat sich die Lösung entfärbt. Durch Destillation erhält man 46 g 2-Brom-4-fluor-phenol vom Siedepunkt  $70^{\circ}\text{C}/13,3$  mbar.

15

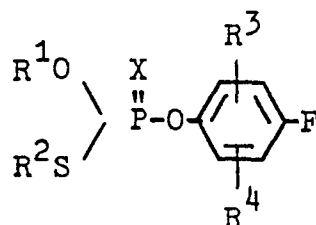
- Zu 13,4 g 2-Brom-4-fluorphenol, gelöst in 100 ml Acetonitril, gibt man 9,7 g Kaliumcarbonat und erwärmt unter Rühren eine Stunde lang auf  $50^{\circ}\text{C}$ . Dann tropft man 13,2 g O-Äthyl-S-n-propylthiophosphorsäureesterchlorid zu und  
20 rührt 3,5 Stunden bei  $50^{\circ}\text{C}$  und anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, versetzt mit 400 ml Toluol und 100 ml Wasser, trennt die Phasen und wäscht die organische Phase mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser, trocknet  
25 mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel und flüchtige Verunreinigungen unter vermindertem Druck bei  $40^{\circ}\text{C}$  und 0,13 mbar. Man erhält als Rückstand 18,5 g O-Äthyl-S-n-propyl-O-(2-brom-4-fluor-phenyl)-thiophosphat vom  $n_D^{26}$  1.5235.

30

Folgende Verbindungen lassen sich beispielsweise analog oder nach einem der oben beschriebenen Verfahren herstellen:

35

5



	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n <sub>D</sub>	
10	1	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	H	H	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1.5235	
	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	H	2-Br		
	3	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	H	H		
	4	"	sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	H	H		
	5	"	sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	H	H		
	6	"	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	H	2-Br		
15	7	"	sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	H	2-Cl	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1.4973 n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1.5110 n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5145	
	8	"	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	H	3-Cl		
	9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	H	H		
20	10	"	"	O	H	2-Cl		n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1.5110 n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5145
	11	"	"	O	H	2-F		
	12	"	"	O	H	3-Cl		
	13	"	"	O	H	3-F		
	14	"	"	O	H	3-CH <sub>3</sub>		
	15	"	"	O	6-Cl	2-Cl		
	16	"	"	O	H	2-CN		
	17	"	"	O	H	2-SCH <sub>3</sub>		
	18	"	"	S	H	H	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1.5360 n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1.5470 n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1.5602	
25	19	"	"	S	H	2-Cl		
	20	"	"	S	H	2-Br		
	21	"	"	S	H	2-F		
	22	"	"	S	H	3-Cl		
	23	"	"	S	H	3-F		
	24	"	"	S	H	3-CH <sub>3</sub>		
30	25	"	"	S	6-Cl	2-Cl	81	
	26	"	"	S	H	2-CH <sub>3</sub>		
	27	"	"	S	H	2-CN		
	28	"	"	S	H	2-SCH <sub>3</sub>		
35								



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n <sub>D</sub>
5	29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	H	2-Cl
	30	"	"	O	H	2-Br
	31	"	"	O	H	2-CH <sub>3</sub>
	32	"	"	O	H	3-Cl
	33	"	"	O	H	3-F
10	34	"	"	S	H	2-Cl
	35	"	"	S	H	2-Br
	36	"	"	S	H	2-CH <sub>3</sub>
	37	"	"	S	H	3-Cl
	38	"	"	S	H	3-F
15	39	"	sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	H	H
	40	"	"	O	H	2-Cl
	41	"	"	O	H	2-Br
	42	"	"	O	H	2-F
	43	"	"	O	H	3-F
20	44	"	"	O	H	3-Cl
	45	"	"	O	H	3-F
	46	"	"	O	6-Cl	2-Cl
	47	"	"	O	6-Br	2-Br
	48	"	"	O	6-Br	2-Br
25	49	"	"	O	H	3-CH <sub>3</sub>
	50	"	"	O	H	2-CH <sub>3</sub>
	51	"	"	S	H	H
	52	"	"	S	H	2-Cl
	53	"	"	S	H	2-Br
30	54	"	"	S	H	2-F
	55	"	"	S	H	3-Cl
	56	"	"	S	H	3-F
	57	"	"	S	6-Cl	2-Cl
	58	"	"	S	6-Br	2-Br
35	59	"	"	S	H	3-CH <sub>3</sub>
	60	"	"	S	H	2-CH <sub>3</sub>
	61	"	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	H	H

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n <sub>D</sub>	
5	62	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	H	3-Cl	
	63	"	"	O	H	2-Cl	
	64	"	"	O	H	2-Br	
	65	"	"	S	H	H	n <sub>D</sub> <sup>28</sup> 1.5282
	66	"	"	S	H	3-Cl	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5400
10	67	"	"	S	H	2-Cl	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1.5375
	68	"	"	S	H	2-Br	
	69	"	CH <sub>3</sub> O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	O	H	H	
	70	"	"	O	H	2-Cl	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1.5146
	71	"	"	O	H	2-Br	n <sub>D</sub> <sup>32</sup> 1.5220
15	72	"	"	O	H	3-Cl	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1.5159
	73	"	CH <sub>3</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	O	H	H	
	74	"	"	O	H	2-Cl	
	75	"	"	O	H	2-Br	
	76	"	"	O	2-Cl	6-Cl	
20	77	"	"	O	2-Br	6-Br	
	78	CH <sub>3</sub>	"	O	H	2-Cl	
	79	"	"	O	H	2-Br	
	80	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	O	H	2-Cl	
	81	"	"	O	H	2-Br	
25	82	"	"	O	2-Cl	6-Cl	
	83	"	"	O	6-Br	2-Br	
	84	"	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	O	H	H	
	85	"	"	O	H	2-Br	
	86	"	"	O	H	2-Cl	
30	87	"	"	S	H	H	
	88	"	"	S	H	2-Cl	
	89	"	"	S	H	2-Br	
	90	"	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH- CH <sub>3</sub>	O	H	H	
35	91	"	"	O	H	2-Br	

Die erfindungsgemäßen O,S-Dialkyl-(4-fluor-phenyl)-(di)-thiophosphorsäureester der Formel I sind geeignet, Schädlinge aus der Klasse der Insekten und Spinnentiere wirksam zu bekämpfen.

5

- Zu den schädlichen Insekten gehören aus der Ordnung der Schmetterlinge (Lepidoptera) beispielsweise *Plutella maculipennis* (Kohlschabe), *Leucoptera coffeella* (Kaffeemotte), *Hyponomeuta malinellus* (Apfelbaumgespinstmotte), *Argyresthia conjugella* (Apfelmotte), *Sitotroga cerealella* (Getreidemotte), *Phthorimaea operculella* (Kartoffelmotte), *Capua reticulana* (Apfelschalenwickler), *Sparganothis pilleriana* (Springwurm), *Cacoecia murinana* (Tannentriebwickler), *Tortrix viridana* (Eichenwickler), *Clysia ambiguella* (Heu- und Sauerwurm), *Evetria buoliana* (Kieferntriebwickler), *Polychrosis botrana* (Bekreuzter Traubenwickler), *Cydia pomonella* (Obstmade), *Laspeyresia molesta* (Pfirsichtriebborher), *Laspeyresia funebrana* (Pflaumenwickler), *Ostrinia nubilalis* (Maiszünsler), *Loxostege sticticalis* (Rübenzünsler), *Ephestia kuehniella* (Mehlmotte), *Chilo suppressalis* (Reisstengelborher), *Galleria Mellonella* (Wachsmotte), *Malacosoma neustria* (Ringelspinner), *Dendrolimus pini* (Kiefernspinner), *Thaumtopoea pityocampa* (Pinienprozessionsspinner), *Phalera bucephala* (Mondfleck), *Cheimatobia brumata* (Kleiner Frostspanner), *Hibernia defoliaria* (Großer Frostspanner), *Bupalus piniarius* (Kiefernspanner), *Hyphantria cunea* (Weißer Bärenspinner), *Agrotis segetum* (Wintersaateule), *Agrotis ypsilon* (Ypsiloneule), *Barathra brassicae* (Kohleule), *Cirphis unipuncta* (Heerwurm), *Prodenia litura* (Baumwollraupe), *Laphygma exigua* (Rüben-Heerwurm), *Panolis flammea* (Forleule), *Earias insulana* (Baumwollkapselwurm), *Plusia gamma* (Gammaeule), *Alabama argillacea* (Baumwollblattwurm), *Lymantria dispar* (Schwammspinner), *Lymantria monacha* (Nonne), *Pieris brassicae* (Kohlweißling), *Aporia crataegi* (Baumweißling);

- 5 aus der Ordnung der Käfer (Coleoptera) beispielsweise  
 Blitophaga undata (Schwarzer Rübenaskäfer), Melanotus  
 communis (Drahtwurm), Limonius californicus (Drahtwurm),  
 Agriotes lineatus (Saatschnellkäfer), Agricotes obscurus  
 5 (Humusschnellkäfer), Agrilus sinuatus (Birnbäum-Prachtkä-  
 fer), Meligethes aeneus (Rapsglanzkäfer), Atomaria linearis  
 (Moosknopfkäfer), Epilachna varicestris (Mexikanischer Boh-  
 nenkäfer), Phyllopertha horticola (Junikäfer), Popillia  
 japonica (Japankäfer), Melolontha melolontha (Feldmaikä-  
 10 fer), Melolontha hippocastani (Waldmaikäfer), Amphimallus  
 solstitialis (Brachkäfer), Crioceris asparagi (Spargelhähn-  
 chen), Lema melanopus (Getreidehähnchen), Leptinotarsa  
 decemlineata (Kartoffelkäfer), Phaedon cochleariae (Meer-  
 rettich-Blattkäfer), Phyllotreta nemorum (Kohlerdfloh),  
 15 Chaetocnema tibialis (Rübenflohkäfer), Phylloides chrysoce-  
 phala (Raps-Flohkäfer), Diabrotica 12-punctata (Südlicher  
 Maiswurzelwurm), Cassida nebulosa (Nebliger Schildkäfer),  
 Bruchus lentis (Linsenkäfer), Bruchus rufimanus (Pferdeboh-  
 nenkäfer), Bruchus pisorum (Erbsenkäfer), Sitona lineatus  
 20 (Linierter Blattrandkäfer), Otiorrhynchus sulcatus (Gefurch-  
 ter Lappenrüßler), Otiorrhynchus ovatus (Erdbeerwurzelrüß-  
 ler), Hylobius abietis (Großer Brauner Rüsselkäfer), Byctis-  
 cus betulae (Rebenstecher), Anthonomus pomorum (Apfelblüten-  
 stecher), Anthonomus grandis (Kapselkäfer), Ceuthorrhynchus  
 25 assimilis (Kohlschotenrüßler), Ceuthorrhynchus napi (Großer  
 Kohltriebrüßler), Sitophilus granaria (Kornkäfer), Anisan-  
 drus dispar (Ungleicher Holzborkenkäfer), Ips typographus  
 (Buchdrucker), Blastophagus piniperda (Gefruchter Wand-  
 gärtner);  
 30  
 aus der Ordnung der Zweiflügler (Diptera) beispielsweise  
 Mayetiola destructor (Hessenfliege), Dasyneura brassicae  
 (Kohlschoten-Gallmücke), Contarinia tritici (Gelbe Weizen-  
 -Gallmücke), Haplodiplosis equestris (Sattelmücke), Tipula  
 35 paludosa (Wiesenschnake), Tipula oleracea (Kohlschnake),

Dacus cucurbitae (Melonenfliege), Dacus oleae (Olivenfliege), Ceratitis capitata (Mittelmeer-Fruchtfliege), Rhagoletis cerasi (Kirschfruchtfliege), Rhagoletis pomonella (Apfelmade), Anastrepha ludens (Mexikanische Fruchtfliege),  
5 Oscinella frit (Fritfliege), Phorbia coarctata (Brachfliege), Phorbia antiqua (Zwiebelfliege), Phorbia brassicae (Kleine Kohlfliege), Pegomya hyoscyami (Rübenfliege);

aus der Ordnung der Hautflügler (Hymenoptera) beispielsweise  
10 Athalia rosae (Rübenblattwespe), Hoplocampa minuta (Pflaumensägewespe), Monomorium pharaonis (Pharaoameise), Solenopsis geminata (Feuerameise), Atta sexdens (Blattschneiderameise);

aus der Ordnung der Wanzen (Heteroptera) beispielsweise  
15 Nezara viridula (Grüne Reisswanze), Eurygaster integriceps (Asiatische Getreidewanze), Blissus leucopterus (Chinch bug), Dysdercus cingulatus (Kapok-Wanze), Dysdercus intermedius (Baumwollwanze), Piesma quadrata (Rübenwanze), Lygus  
20 pratensis (Gemeine Wiesenwanze);

aus der Ordnung der Pflanzensauger (Homoptera) beispielsweise  
Perkinsiella saccharicida (Zuckerrohrzikade), Nilaparvata lugens (Braune Zikade), Empoasca fabae (Kartoffel-  
25 zikade), Psylla mali (Apfelblattsauger), Psylla piri (Birnblattsauger), Trialeurodes vaporariorum (Weiße Fliege), Aphis fabae (Schwarze Bohnenlaus), Aphis pomi (Grüne Apfel-  
laus), Aphis sambuci (Holunderblattlaus), Aphidula nasturtii (Kreuzdornblattlaus), Cerosipha gossypii (Gurkenblatt-  
30 laus), Sappaphis mali (Rosige Apfellaus), Sappaphis mala (Mehlige Birnblattlaus), Dysphis radicola (Mehlige Apfelfalter-  
laus), Brachycaudus cardui (Große Pflaumenblattlaus), Brevicoryne brassicae (Kohlblattlaus), Phorodon humuli  
(Hopfenblattlaus), Rhopalomyzus ascalonicus (Zwiebellaus),  
35 Myzodes persicae (Grüne Pfirsichlaus), Myzus cerasi (Schwar-

Ze Sauerkirschenlaus), *Dysaulacorthum pseudosolani* (Gefleckte Kartoffellaus), *Acyrtosiphon onobrychis* (Grüne Erbsenlaus), *Macrosiphon rasae* (Große Rosenblattlaus), *Megoura viciae* (Wickenlaus), *Schizoneura lanuginosa* (Birnenblattlaus), *Pemphigus bursarius* (Salatwurzellaus), *Dreyfusia nordmanniana* (Tannentrieblaus), *Dreyfusia piceae* (Weißstammellaus), *Adelges laricis* (Rote Fichtengallenlaus), *Viteus vitifolii* (Reblaus);

10 aus der Ordnung der Termiten (Isoptera) beispielsweise *Reticulitermes lucifugus*;

aus der Ordnung der Geradflügler (Orthoptera) beispielsweise *Forficula auricularia* (Gemeiner Ohrwurm), *Acheta domestica* (Heimchen), *Gryllotalpa gryllotalpa* (Maulwurfsgrille), *Tachycines asynamorus* (Gewächshausschrecke), *Locusta migratoria* (Wanderheuschrecke), *Stauronotus maroccanus* (Marokkanische Wanderheuschrecke), *Schistocerca peregrina* (Wanderheuschrecke), *Nomadacris septemfasciata* (Wanderheuschrecke), *Melanoplus spretus* (Felsengebirgsheuschrecke), *Melanoplus femur-rubrum* (Rotbeinige Heuschrecke), *Blatta orientalis* (Küchenschabe), *Blattella germanica* (Deutsche Schabe), *Periplaneta americana* (Amerikanische Schabe), *Blabera gigantea* (Riesenschabe).

25

Zur Klasse der Spinnentiere (Arachnoidea) gehören Milben und Zecken (Acarina) beispielsweise *Ixodes ricinus* (Holzblock), *Ornithodoros moubata*, *Amblyomma americanum*, *Dermacentor silvarum*, *Boophilus microplus*, *Tetranychus telarius*, *Tetranychus atlanticus*, *Tetranychus pacificus*, *Paratetranychus pilosus*, *Bryobia praetiosa*.

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mit Erfolg im Pflanzenschutz sowie auf dem Hygiene-, Vorratsschutz- und Veterinärsektor als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

35

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, 5 Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe 10 gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, 15 ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Chloroform, 20 Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel 30 gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser 35 geeignet sind.

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Lauryläthersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyäthylenoctylphenoläther, äthoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenon, Alkylphenolpolyglykoläther, Tributylphenylpolyglykoläther, Alkylarylpolyätheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholäthylenoxid-Kondensate, äthoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyäthylenalkyläther, äthoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykolätheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.
- Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Beispiele für Formulierungen sind:

25

- I. 3 Gewichtsteile O-Äthyl-S-n-propyl-O-(2-brom-4-fluor-phenyl)-thiophosphat werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

30

- II. 30 Gewichtsteile O-Äthyl-S-n-propyl-O-(3-chlor-4-fluor-phenyl)-thiophosphat werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Ober-

35



fläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

5     III. 20 Gewichtsteile O-Äthyl-S-i-butyl-O-(4-fluor-phenyl)-  
-dithiophosphat werden in einer Mischung gelöst, die  
aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des  
Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid  
an 1 Mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtstei-  
10     len Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und  
5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol  
Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Aus-  
gießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000  
Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dis-  
15     persion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gewichtsteile O-Äthyl-S-sec-butyl-O-(3-chlor-4-  
-fluor-phenyl)-thiophosphat werden in einer Mischung  
gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30  
20     Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des  
Anlagerungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol  
Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungs-  
produktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl  
besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der  
25     Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man  
eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirk-  
stoffs enthält.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-  
30     granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste  
Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind  
z.B. Mineralerden, wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele,  
Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Krei-  
de, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und  
35     Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,

Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

5

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%.

10 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10 %, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1 %.

15 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit über 95 Gew.% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

20 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Insektizide, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1 : 10 bis 10 : 1

25 zugemischt werden.

Beispielsweise können folgende Mittel zugemischt werden:

1,2-Dibrom-3-chlorpropan, 1,3-Dichlorpropen, 1,3-Dichlorpropen + 1,2-Dichlorpropan, 1,2-Dibrom-äthan, 2-sec.-Butyl-  
30 -phenyl-N-methylcarbammat, o-Chlorphenyl-N-methylcarbammat, 3-Isopropyl-5-methylphenyl-N-methylcarbammat, o-Isopropoxyphenyl-N-methylcarbammat, 3,5-Dimethyl-4-methylmercapto-phenyl-N-methylcarbammat, 4-Dimethylamino-3,5-xyl-yl-N-methylcarbammat, 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)-phenyl-N-methylcarbammat,  
35 1-Naphthal-N-methylcarbammat, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-benzo-

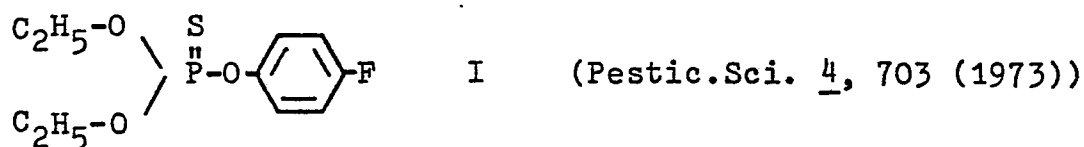
Furan-7-yl-N-methylcarbammat, 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-N-methylcarbammat, 2-Dimethylamino-5,6-dimethyl-4-pyrimidinyl-dimethylcarbammat, 2-Methyl-2-(methylthio)-propionaldehyd-O-(methylcarbamoyl)-oxim, S-Methyl-N-[(methylcarbamoyl)-oxy]-thio-acetimidat, Methyl-N',N'-dimethyl-N-  
 5 -[(methylcarbamoyl)oxy]-1-thiooxamidat, N-(2-Methyl-4-chlor-phenyl)-N',N'-dimethylformamidin, Tetrachlorthio-phen, 1-(2,6-Difluor-benzoyl)-3-(4-chlor-phenyl)-harnstoff, O,O-Dimethyl-O-(p-nitrophenyl)-phosphorthioat, O,O-Diäthyl-  
 10 -O-(p-nitrophenyl)-phosphorthioat, O-Äthyl-O-(p-nitrophenyl)-phenyl-phosphonothioat, O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorthioat, O,O-Diäthyl-O-(2,4-dichlor-phenyl)-phosphorthioat, O-Äthyl-O-(2,4-dichlorphenyl)-phenyl-phosphonothioat, O,O-Dimethyl-O-(2,4,5-trichlorphenyl)-  
 15 -phosphorthioat, O-Äthyl-O-(2,4,5-trichlorphenyl)-äthyl-phosphonothioat, O,O-Dimethyl-O-(4-brom-2,5-dichlorphenyl)-phosphorthioat, O,O-Dimethyl-O-(2,5-dichlor-4-jodphenyl)-phosphorthioat, O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-methylthiophe-  
 20 nyl)-phosphorthioat, O-Äthyl-O-(3-methyl-4-methylthiophe-nyl)-isopropyl-phosphoramidat, O,O-Diäthyl-O-[p-(methylsulfinyl)phenyl]-phosphorthioat, O-Äthyl-S-phenyl-äthyl-phosphonodithioat, O,O-Diäthyl-[2-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinyl]-phosphat, O,O-Dimethyl-[2-chlor-1-(2,4,5-trichlor-  
 25 phenyl)]-vinyl-phosphat, O,O-Dimethyl-S-(1'-phenyl)-äthyl-acetat-phosphordithioat, Bis-(dimethylamino)-fluorphosphin-oxid, Octamethyl-pyrophosphoramid, O,O,O,O-Tetraäthyl-di-thio-pyrophosphat, S-Chlormethyl-O,O-diäthyl-phosphordi-  
 thioat, O-Äthyl-S,S-dipropyl-phosphordithioat, O,O-Dime-  
 30 thyl-O-2,2-dichlorvinyl-phosphat, O,O-Dimethyl-1,2-di-brom-2,2-dichloräthylphosphat, O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxy-äthylphosphonat, O,O-Dimethyl-S-[1,2-biscarb-  
 äthoxy-äthyl-(1)]-phosphordithioat, O,O-Dimethyl-O-(1-me-  
 35 thyl-2-carbomethoxy-vinyl)-phosphat, O,O-Dimethyl-S-(N-me-thyl-carbamoyl-methyl)-phosphordithioat, O,O-Dimethyl-S-  
 -(N-methyl-carbamoyl-methyl)-phosphorthioat, O,O-Dimethyl-

- <sup>7</sup>S-(N-methoxyäthyl-carbamoyl-methyl)-phosphordithioat, O,O-  
 -Dimethyl-S-(N-formyl-N-methyl-carbamoylmethyl-phosphor-  
 dithioat, O,O-Dimethyl-O-[1-methyl-2-(methyl-carbamoyl)-vi-  
 nyl]-phosphat, O,O-Dimethyl-O-[(1-methyl-2-dimethylcarba-  
 5 moyl)-vinyl]-phosphat, O,O-Dimethyl-O-[(1-methyl-2-chlor-  
 -2-diäthylcarbamoyl)-vinyl]-phosphat, O,O-Diäthyl-S-(äthyl-  
 thio-methyl)-phosphordithioat, O,O-Diäthyl-S-[p-chlor-  
 phenylthio)-methyl]-phosphordithioat, O,O-Dimethyl-S-(2-  
 -äthylthioäthyl)-phosphorthioat, O,O-Dimethyl-S-(2-äthyl-  
 10 thioäthyl)-phosphordithioat, O,O-Dimethyl-S-(2-äthylsul-  
 finyl-äthyl)-phosphorthioat, O,O-Diäthyl-S-(2-äthylthio-  
 -äthyl)-phosphordithioat, O,O-Diäthyl-S-(2-äthylsulfinyl-  
 -äthyl)-phosphorthioat, O,O-Diäthyl-thiophosphoryliminophe-  
 nyl-acetonitril, O,O-Diäthyl-S-(2-chlor-1-phthalimidoäthyl)-  
 15 -phosphordithioat, O,O-Diäthyl-S-[6-chlor-benzoxazol-2-  
 -yl(3)]-methyldithiophosphat, O,O-Dimethyl-S-[2-methoxy-  
 -1,3,4-thiadiazol-5-[4H]-onyl-(4)-methyl]-phosphordithioat,  
 O,O-Diäthyl-O-[3,5,6-trichlor-pyridyl-(2)]-phosphorthioat,  
 O,O-Diäthyl-O-(2-pyrazinyl)-phosphorthioat, O,O-Diäthyl-O-  
 20 -[2-isopropyl-4-methyl-pyrimidinyl(6)]-phosphorthioat,  
 O,O-Diäthyl-O-[2-(diäthylamino)-6-methyl-4-pyrimidinyl]-  
 -thionophosphat, O,O-Dimethyl-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-  
 -3-[4H]-yl-methyl)-phosphordithioat, O,O-Dimethyl-S-[(4,6-  
 -diamino-1,3,5-triazin-2-yl)-methyl]-phosphordithioat,  
 25 O,O-Diäthyl-(1-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl)-thionophosphat,  
 O,S-Dimethyl-phosphor-amido-thioat, O,S-Dimethyl-N-acetyl-  
 -phosphoramidothioat,  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan, 1,1-Di-(p-meth-  
 oxyphenyl)-2,2,2-trichlor-äthan, 6,7,8,9,10,10-Hexachloro-  
 -1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxo-thi-  
 30 epin-3-oxid, Pyrethrine, DL-2-Allyl-3-methyl-cyclopenten-  
 -(2)-on-(1)-yl-(4)-DL-cis,trans-chrysanthemat, 5-Benzyl-fu-  
 ryl-(3)-methyl-DL-cis,trans-chrysanthemat, 3-Phenoxyben-  
 zyl(+)-cis,trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclo-  
 propancarboxylat,  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl(+)-cis,trans-2,2-  
 35 -dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat,

7(s)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-cis(1R,3R)-2,2-dimethyl-3-  
 -(2,2-dibromvinyl)-cyclopropanocarboxylat, 3,4,5,6-Tetrahy-  
 drophtthalimidoäthyl-DL-cis,trans-chrysanthemat, 2-Methyl-  
 -5-(2-propinyl)-3-furylmethyl-chrysanthemat,  $\alpha$ -Cyano-3-phen-  
 5 oxybenzyl- $\alpha$ -isopropyl-4-chlorphenylacetat.

Die folgenden Beispiele belegen die biologische Wirkung  
 der neuen Verbindungen. Vergleichsmittel ist der bekannte  
 Wirkstoff

10



15

Die Numerierung der übrigen Wirkstoffe entspricht der ta-  
 bellarischen Auflistung.

#### Beispiel A

20

Kontaktwirkung auf Schaben (*Blatta orientalis*)

Der Boden eines 1-l-Einmachglases wird mit der acetonischen  
 Lösung des Wirkstoffs behandelt. Nach dem Verdunsten des  
 Lösungsmittels setzt man je Glas 5 adulte Schaben.

25

Die Mortalitätsrate wird nach 48 Stunden bestimmt.

Wirkstoff Nr.	Wirkstoffmenge pro Glas [mg]	Mortalitätsrate [%]
2	0,04	80
30	9	100
	10	100
	12	100
	39	100
	40	100
35	41	100

	Wirkstoff Nr.	Wirkstoffmenge pro Glas [mg]	Mortalitätsrate [%]
	51	0,1	100
	52	0,04	100
5	66	0,1	100
	69	0,04	80
	70	0,1	100
	71	0,1	100

10 Beispiel B

Kontaktwirkung auf Stubenfliegen (*Musca domestica*);  
Dauerkontakt

15 Beide Teile einer Petrischale von 10 cm Durchmesser werden mit insgesamt 2 ml der acetonischen Wirkstofflösung ausgekleidet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels (ca. 30 Minuten) bringt man je 10 Fliegen in die Schalen. Die Mortalität wird nach 4 Stunden festgestellt.

20

	Wirkstoff Nr.	Wirkstoffmenge pro Petrischale [mg]	Mortalitätsrate [%]
	9	0,01	100
	10	0,001	80
25	19	0,01	80
	20	0,02	100
	39	0,005	100
	40	0,002	80
	41	0,005	100
30	44	0,005	100
	51	0,01	80
	52	0,01	100
	65	0,01	100
	66	0,02	100
35	69	0,02	100

Beispiel CKontaktwirkung auf Stubenfliegen (*Musca domestica*)

- 5 4-Tage alte Imagines erhalten in leichter CO<sub>2</sub>-Narkose 1,ul der acetonischen Lösung des Wirkstoffs auf das ventrale Abdomen appliziert. Hierzu wird eine Mikrometerspritze verwendet. Je 20 Versuchstiere mit gleicher Behandlung bringt man in einen Folienbeutel (ca. 500 ml).

10

Nach 4 Tagen zählt man die Tiere in Rückenlage aus und ermittelt graphisch die LD 50.

	Wirkstoff	LD <sub>50</sub> (ug/Fliege)
15	9	0,095
	10	0,06
	12	0,09
	39	0,1
20	40	0,04
	41	0,07
	44	0,09

Beispiel D

25

Zuchtversuch mit Stubenfliegen (*Musca domestica*)

50 g eines Nährbodens aus

- 30 100 Teilen Wasser  
 10 Teilen Bäckerhefe  
 10 Teilen Trockenmilch  
 1 Teil Agar

- 35 werden in warmem Zustand mit der wäßrigen Aufbereitung des Wirkstoffes gründlich durchmischt.

Nach Erkalten belegt man den Nährboden mit ca. 0,1 ml Flie-  
geneiern und beobachtet deren Entwicklung über eine Woche.

Die Versuchstemperatur liegt bei 20°C.

5

	Wirkstoff Nr.	Wirkstoffkonzentration im Nährboden [ppm]	
	2	1,0	keine Entwicklung
	9	0,1	starke Hemmung
10	10	0,5	keine Entwicklung
	18	2,5	" "
	19	2,5	" "
	20	2,5	" "
	39	1,0	" "
15	40	2,5	" "
	41	1,0	" "
	44	2,5	" "
	51	2,5	" "
	65	2,5	" "
20	66	2,5	" "
	71	2,5	" "

#### Beispiel E

- 25 Fraß- und Kontaktwirkung auf Raupen der Kohlschabe  
(*Plutella maculipennis*)

Blätter von jungen Kohlpflanzen werden 3 Sekunden lang in  
die wäßrige Wirkstoffemulsion getaucht und nach kurzem Ab-  
30 tropfen auf einen angefeuchteten Filter in eine Petrischale  
gelegt. Das Blatt wird darauf mit 10 Raupen des 4. Stadiums  
belegt.

Nach 48 Stunden beurteilt man die Wirkung.

35



	Wirkstoff Nr.	Konzentration der Wirkstoffemulsion [%]	Mortalitätsrate [%]
	2	0,004	80
	9	0,002	80
5	10	0,002	100
	12	0,002	80
	18	0,005	100
	19	0,004	80
	20	0,005	100
10	22	0,005	100
	39	0,001	100
	40	0,001	100
	41	0,002	100
	44	0,002	100
15	50	0,002	80
	51	0,004	100
	52	0,004	100
	54	0,005	100
	69	0,001	80
20	70	0,004	100
	71	0,004	100
	Vergleichs- mittel I	0,02	<80

## 25 Beispiel F

Kontaktwirkung auf Zecken (*Ornithodoros moubata*)

30 Geprüft wird mit Zecken im 3. Larvenstadium. Dazu taucht man die Tiere, die sich in einem Papierbeutel befinden, für 3 Sekunden in die Prüfemulsion. Die Beutel werden frei aufgehängt. Nach 48 Stunden wird die Wirkung auf die Zecken beurteilt.

Wirkstoff Nr.	Wirkstoffkonzentration der Emulsion [ppm]	Mortalitätsrate [%]
9	10	100
39	20	100
5 40	10	100
44	50	100
69	50	100

Beispiel G

10

Wirkung auf Spinnmilben (*Tetranychus telarius*)

15

Getopfte Buschbohnen, die das erste Folgeblattpaar entwickelt haben und einen starken Besatz aller Stadien der Spinnmilbe *Tetranychus telarius* tragen, werden in der Spritzkabine mit der wäßrigen Wirkstoffaufbereitung tropfnaß gespritzt. Die Pflanzen kommen dazu auf einen Drehteller und werden von allen Seiten mit 50 ml Spritzbrühe besprüht. Der Sprühvorgang dauert ca. 22 Sekunden.

20

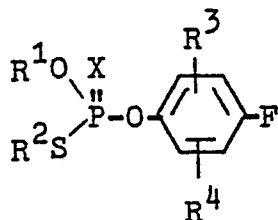
Nach 8 Tagen werden die Pflanzen auf lebende Spinnmilben untersucht.

Wirkstoff Nr.	Konzentration der Wirkstoffaufbereitung [%]	Mortalitätsrate [%]
2	0,005	100
10	0,01	100
22	0,02	100
25	0,02	100
30 41	0,01	100
69	0,02	100
70	0,008	100
Vergleichs- mittel	I 0,1	80

35

Patentansprüche

1. O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)thiophosphorsäure-  
ester der Formel I



I,

in der

- $\text{R}^1$  Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{R}^2$  Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl,  
 mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit  
 2 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Alkylthioalkyl  
 mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen  
 $\text{R}^3$  Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlen-  
 stoffatomen, Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio  
 mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano  
 oder Nitro,  
 $\text{R}^4$  Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils  
 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Nitro und  
 X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,  
 wobei  $\text{R}^4$  zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, wenn  
 X für Schwefel steht oder wenn X für Sauerstoff und  
 $\text{R}^2$  für Methyl, n-Propyl, sec-Butyl, i-Butyl, tert.-  
 -Butyl oder einen Pentylrest stehen.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend einen festen  
 oder flüssigen Trägerstoff und mindestens einen O,S-  
 -Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)thiophosphorsäure-  
 ester der Formel I.

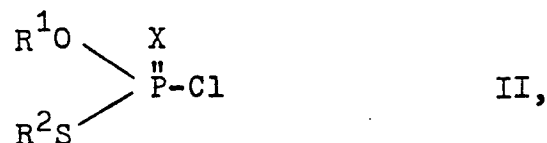
3. Verwendung von O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)-thiophosphorsäureestern der Formel I zur Bekämpfung von Schädlingen.

5 4. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)thiophosphorsäureester der Formel I auf die Schädlinge bzw. deren Lebensräume einwirken läßt.

10

5. Verfahren zur Herstellung von O,S-Dialkyl-O-(4-fluor-phenyl)-(di)thiophosphorsäureestern der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein O,S-Dialkyl-phosphorsäureesterchlorid der Formel II

15



20

in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und X die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit einem Phenol der Formel III



25

in der  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, in Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines säurebindenden Mittels umgesetzt.

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0022954

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 3716

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Section Chemicals Derwent Publications Ltd., Week Y2 (1976)  * Zusammenfassung *	1-5	C 07 F 9/18 A 01 N 57/14
D	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 80, Nr. 1, 7. Januar 1974, Seite 78, linke Spalte, Zusammenfassung 762b COLUMBUS, Ohio (US) K.C. JOSHI: "Organic pesticides. XV. Synthesis and insecticidal activity of some compounds containing phosphorus and fluorine". & Pestic. Sci. 1973, 4(5), 701-5  * Zusammenfassung *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)  C 07 F 9/18
D	DE - A - 2 163 391 (BAYER)  * Seiten 32-42 *	1-5	
	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 68, Nr. 11, 11. März 1968, Seite 4701, rechte Spalte, Zusammenfassung 49300r COLUMBUS, Ohio (US) & RO - A - 45 835 (L. ALMASTI et. al.) (21. Januar 1967)  * Zusammenfassung *	1-5	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 57, Nr. 3, 6. August 1962, Zusammenfas	1-5	
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		20-08-1980	BESLIER



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0022954

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 3716

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>ung 3335i COLUMBUS, Ohio (US) K.C. JOSHI et al.: "Organic pesticides. VIII. Synthesis of halo-aryl esters of phosphoric and thiophosphoric acids and certain related compounds" &amp; J. Indian Chem. Soc. 39, No. 1, 5-8 (1962)  * Zusammenfassung *</p> <p>-----</p>		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)